

03500.017870



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not Yet Assigned
TATSUNDO KAWAI ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: 2879
Application No.: 10/733,294	)	
	:	
Filed: December 12, 2003	)	
	:	
For: ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE	)	April 15, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

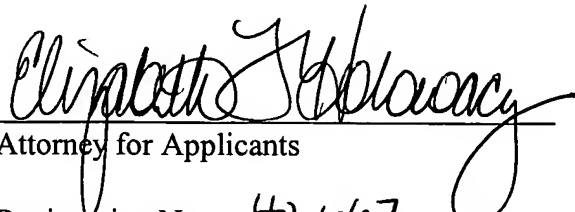
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed  
are certified copies of the following foreign applications:

JP 2002-363283, filed December 16, 2002 and

JP 2003-408493, filed December 8, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants  
Registration No. 42,167

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 421265v1

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

1  
CF017870  
US / ah

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月16日  
Date of Application:

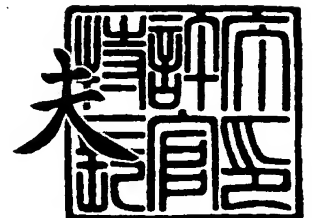
出願番号 特願2002-363283  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-363283]

出願人 キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3110923

【書類名】 特許願

【整理番号】 251172

【提出日】 平成14年12月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 有機発光素子

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 川合 達人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 沖中 啓二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 笠原 麻紀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 鈴木 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 斎藤 章人

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 山田 直樹

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 根岸 千花

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 田邊 浩

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100096828

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 渡辺 敬介

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100059410

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 豊田 善雄

**【電話番号】** 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも陽極と、有機層と、陰極とを備えた有機発光素子において、該有機層の少なくとも一部である、電荷注入による発光を担う発光層中に存在する発光分子が、その 1 重項最低励起状態より高いエネルギーレベルの 3 重項励起状態から、1 重項励起状態への遷移を起こし、かつ発光層中に存在すると同等の様式において 6 0 % 以上の蛍光量子収率で蛍光発光し、かつ、該発光層が、該発光分子を重量比で 5 0 % 以上含有する該発光分子を主成分とする発光層か、あるいは該発光分子を重量比で 7 % 以上含有する該発光分子を高濃度ドーピングした発光層か、あるいは該発光分子が電子、及び正孔を直接トラップして励起される発光層である事を特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は電荷注入型発光素子に関し、より詳しくは有機活性層を有する有機電荷注入型発光素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【 0 0 0 3 】

1 9 8 7 年コダック社の研究（非特許文献 1）では、陽極に I T O、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型 2 層構成の素子で、1 0 V 程度の印加電圧において 1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> 程度の発光が報告されている。

## 【0004】

また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。

## 【0005】

さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ（非特許文献2）により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン（PPV）を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。

## 【0006】

このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆している。

## 【0007】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高効率の光出力が必要である。

## 【0008】

## 【非特許文献1】

Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

## 【非特許文献2】

Nature, 347, 539 (1990)

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来の有機発光素子は、電荷注入励起による発光の場合、内部発光量子効率の上限は25%であると言われてきた。この値は、素子の透明基板と空気との界面での内面反射によるロスを考慮すると、外部発光量子効率5%に相当するとされている。電荷注入励起の場合、発光分子の1重項励起状態と3重項励起状態がランダムに生じるが、1重項励起状態の多重度が1であるのに対し、3重項励起状態の多重度が3であることを考慮すると、1重項励起状態と3重項励起状態は1:3の割合で生成すると考えられる。一般の分子では基底状態は1重項状態なの



で、3重項励起状態は基底状態に発光遷移する確率が非常に低く、常温では発光には寄与しない。このため、たとえ1重項励起状態が全て発光遷移したとしても、内部発光量子効率の上限は25%であると言われてきたものである。

#### 【0010】

近年、この限界を突破すべく、重原子効果を利用して3重項励起状態から基底状態への遷移確率を著しく増大し、よって室温でも十分高い効率の3重項発光を可能とする材料が提案されてきている。M. A. Baldoらは、励起3重項状態からの高効率の燐光発光を示す有機イリジウム錯体を発光分子として用いることで、外部量子効率8.0%（内部量子効率40.0%相当）が得られたと報告した（文献1：Baldo M. A., Lamansky S., Burrows P. E., Thompson M. E., Forrest S. R., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 1, pp4-6 (1999)）。

#### 【0011】

以後、重原子効果を利用した高効率の燐光発光を示す物質の探索が積極的に行われているが、イリジウム錯体以外は効率、安定性、等の面で問題のあるものが多く、現時点では実用の目処のたっている材料はない。また、イリジウム錯体も、イリジウムという比較的希少な元素を用いるため、材料が高価になり、経済性の点から問題がある。さらに、高効率とはいえ燐光発光であるため、高輝度領域になると3重項-3重項消滅をおこし、発光量子効率が低下するという難点がある。また、発光色の設計自由度もイリジウム錯体という限定のため、制約を受ける。

#### 【0012】

とくに、この発光色の設計自由度を増やすという観点から、イリジウム錯体と組み合わせて1重項発光材料を発光層に並存させ、イリジウム錯体からのエネルギー移動を利用して1重項発光材料を発光させようという提案がある（文献2：特開2002-50483号公報）。この提案では、イリジウム錯体の3重項励

起状態から効率よくエネルギー移動をさせるために、組み合わせる 1 重項発光材料は、逆項間交差という、3 重項励起状態から 1 重項励起状態への項間交差を起こしやすい材料を選ぶとしている。

#### 【0013】

しかし、このような工夫をおこなっても、イリジウム錯体を用いることには変わりなく、従って、イリジウム錯体の高価、あるいは 3 重項-3 重項消滅のため高輝度域で発光効率が低いという難点は解決されない。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる従来の有機発光素子の問題点に鑑み、筆者らは、高輝度領域においても高い発光効率を期待できる 1 重項発光でありながら、従来の定説であった内部量子効率 25%、外部量子効率 5% の限界を突破する、新たな発光メカニズムによる有機発光素子について鋭意検討を行ってきた。その結果、上述の、逆項間交差という特殊な現象をより積極的に利用し、かつ、電荷注入励起を行う固体発光素子である有機発光素子に適合する特性に配慮することにより、Ir のような高価な元素を用いず、1 重項発光でありながら内部量子効率 25%、外部量子効率 5% の限界を突破する有機発光素子を実現する手段を見出した。

#### 【0015】

また、そのために適した発光分子を設計する設計指針を見出した。

#### 【0016】

即ち、本発明は、少なくとも陽極と、発光機能を有する有機層と、陰極とを備えた有機発光素子において、該有機層が、その 1 重項最低励起状態より高いエネルギーレベルの 3 重項励起状態から、1 重項励起状態への遷移を起こす分子からなるか、或いは該分子を少なくともその成分の一部として含有する事を特徴とする有機発光素子とすることにより上述の課題を解決しようとするものである。

#### 【0017】

さらに本発明は、少なくとも陽極と、発光機能を有する有機層と、陰極とを備えた有機発光素子において、該有機層を構成するか、あるいは該有機層に含有される分子が該有機層中に存在する様式において、その 1 重項最低励起状態より高

いエネルギーレベルの 3 重項励起状態から、1 重項励起状態への遷移による発光を起こす事を特徴とする有機発光素子とすることにより上述の課題を解決しようとするものである。

#### 【0 0 1 8】

更に本発明は、少なくとも陽極と、発光機能を有する有機層と、陰極とを備えた有機発光素子において、該有機層を構成するか、あるいは該有機層に含有される分子が該有機層中に存在する様式において、その 1 重項最低励起状態より高いエネルギーレベルの 3 重項励起状態から、1 重項励起状態への遷移による発光を起こし、かつ、蛍光量子収率が 6 0 % 以上である事を特徴とする有機発光素子とすることにより上述の課題を解決しようとするものである。

#### 【0 0 1 9】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の有機発光素子について詳細に説明をおこなう。

#### 【0 0 2 0】

まず、逆項間交差という現象について説明する。

#### 【0 0 2 1】

##### 1) 逆項間交差原理

従来、1 重項発光を利用する電荷注入励起発光の場合の内部発光量子効率の上限を論じてきた議論を今一度見直してみると、ひとつの仮定が置かれていることに気づく。すなわち、1 : 3 の割合で生成した 1 重項励起状態と 3 重項励起状態はそれぞれそのスピン状態のまま、1 重項最低励起状態 S 1、及び 3 重項最低励起状態 T 1 まで失活し、そこから基底状態に輻射、あるいは無輻射遷移するという仮定である。いわゆる K a s h a 則として知られているこの仮定は、実際、多くのケースであてはまるが、上述のように、あるケースでは、生成した 3 重項励起状態が 3 重項最低励起状態 T 1 まで失活する途中で、1 重項励起状態に遷移する可能性があることが知られている。この現象は逆項間交差と呼ばれ、一部では基礎的な研究がおこなわれていたものの、特異な現象とされ、有機発光素子の研究、開発においてはあまり注目されることはなかった。筆者らはこのメカニズムに着目し、さらに電荷注入励起を行う固体発光素子であるという有機発光素子の

特性に適合するべく改善を加えて、有機発光素子の有機発光層を形成する、あるいは有機発光層に含まれる分子に応用することで、従来言われていた限界を突破し、1重項発光を利用する電荷注入励起発光でありながら、内部量子効率25%、あるいは外部量子効率5%を超える効率を示す有機発光素子を考案した。

#### 【0022】

図1は本発明の有機発光素子に用いられる発光分子の励起状態のエネルギーダイアグラムである。図2、図3はKasha則のあてはまる通常の発光分子の励起状態のエネルギーダイアグラムである。

#### 【0023】

図1において、S1、S2、S3、はそれぞれ1重項最低励起状態、1重項第二励起状態、1重項第三励起状態、のエネルギーレベルを表す。T1、T2、T3、はそれぞれ3重項最低励起状態、3重項第二励起状態、3重項第三励起状態、のエネルギーレベルを表す。Sex、Texはそれぞれ、電荷注入励起で最初に励起されたときの1重項励起状態、3重項励起状態のエネルギーレベルを表す。図2、図3も同様である。

#### 【0024】

図2の分子において、電荷注入によってSex、Texレベルに励起された分子は、それぞれのスピン状態を変えずに最低励起状態S1、T1まで無輻射失活し、その後、S1状態は基底状態S0まで輻射遷移R、あるいは無輻射遷移ICのいずれかのパスを通して確率的に失活する。同時に、一部はスピン軌道相互作用の効果により、S1とエネルギーレベル的に近接した3重項励起状態（この図の場合はT2）に項間交差ISCのパスによって遷移し、そこから3重項最低励起状態T1に失活する。T1状態はやはり基底状態S0に遷移するが、T1とS0ではスピン状態が異なるため輻射遷移は非常に遅く、室温状態では無輻射遷移が優勢となって通常発光に寄与しない。

#### 【0025】

図3の分子においても同様であるが、この場合はS1とエネルギーレベル的に近接した3重項励起状態であるT2が、S1より高いエネルギーレベルにあるため、S1からISC（項間交差、Inter System Crossing

) のパスによって3重項励起状態に遷移することがほとんどなくなる。そのため、図2の分子より高い発光効率が望める。しかしながら、電荷注入励起された際に生じる $S_{ex}$ 、 $T_{ex}$ レベルの励起状態が、 $S_{ex}$ が単一状態であるのに対し、 $T_{ex}$ は3重縮退しているため、励起状態の状態密度は1:3であり、 $S_{ex}$ レベル励起状態は25%しか生じない。したがって、 $S_1$ から全て輻射遷移で $S_0$ に遷移したとしても、得られる発光量子効率も25%を超えない。

#### 【0026】

一方、本発明の図1の分子においては、1重項最低励起状態 $S_1$ とエネルギーレベル的に近接した3重項励起状態である $T_2$ が $S_1$ より高いエネルギーレベルにあると同時に、 $T_2$ とそのすぐ下の3重項励起状態 $T_1$ との間のエネルギーギャップが大きい。スピン状態を変えない無輻射失活は内部変換と呼ばれ、理論的取り扱いから、その速度は、エネルギーギャップに指数関数的に依存し、他の因子を一定とすればエネルギーギャップが大きいほど遅くなることが知られている。図1の分子では $T_2$ と $T_1$ の間のエネルギーギャップが大きいので $T_2$ から $T_1$ への無輻射失活が著しく遅い。そのため、図2のケースとは逆に、 $T_2$ から $S_1$ に項間交差ISCのパスによって遷移する逆項間交差が生じる。その結果、電荷注入励起された際に生じる $S_{ex}$ レベル励起状態は25%しか生じないが、 $S_1$ レベル励起状態は25%を超える。したがって、 $S_1$ から高い確率で $S_0$ に輻射遷移が生じれば、得られる発光量子効率は25%を超える。

#### 【0027】

この例では、逆項間交差は3重項第二励起状態 $T_2$ と、1重項最低励起状態 $S_1$ との間でおこるとしたが、必ずしもそれに限定されない。1重項最低励起状態 $S_1$ より高いエネルギーレベルにある1重項励起状態 $S_n$ と、それに近くてやや高いエネルギーレベルにある3重項励起状態 $T_m$ との間で起こってもかまわない。

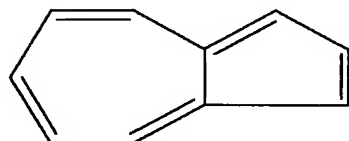
#### 【0028】

また、蛍光発光は1重項最低励起状態 $S_1$ から基底状態 $S_0$ への発光遷移で生じると仮定したが、実際にはそれ以外の1重項励起状態からの発光遷移をおこなう分子もある。良く知られた例では、アズレン(下式)は1重項第二励起状態か

ら基底状態の発光遷移によって発光する。

【0029】

【化1】



【0030】

このような場合、逆項間交差が、「1重項最低励起状態 $S_1$ かそれより高いエネルギーレベルにある1重項励起状態 $S_n$ 」ではなく、「発光を生じる1重項励起状態 $S_i$ かそれより高いエネルギーレベルにある1重項励起状態 $S_j$ 」と、それに近くてやや高いエネルギーレベルにある3重項励起状態 $T_k$ との間で起こってもかまわない。

【0031】

このような逆項間交差は上述のように、従来から基礎的な研究がおこなわれ、また、一部では有機発光素子への応用も考えられてはいたが、基礎的研究は比較的分子量の小さな分子に関する研究か、あるいは既存の蛍光分子に新たに逆項間交差性を見出した、そのメカニズムについて考察した、というような研究であり、積極的に逆項間交差を起こしやすい新規分子を設計するというものではなかった。また、有機発光素子への応用も、既存の、逆項間交差性を見出された蛍光分子をそのまま有機発光素子の発光層に含有させるというものであり、有機発光素子の特性に適した新規分子を設計すると言うものではなかった。

【0032】

有機発光素子に用いて従来の限界を超える高効率発光を得ようとするならば、ただ単に逆項間交差をおこす既存の分子を発光分子として有機発光素子の中に含有させるのみでは目的を達することは難しい。発光分子は、同時に、蛍光量子収率も十分高くなければならない。なぜなら、逆項間交差により1重項励起状態が高い割合で発生したとしても、1重項励起状態自体が高効率で蛍光発光しなければ、結局有機発光素子としての発光効率は高くないからである。ところが、一般に蛍光性分子は、希薄溶液状態では高い発光量子効率で発光するにもかかわ

らず、溶液の濃度が上がったり、粉末、あるいは薄膜のような固体状態になったりしたときには発光量子効率が低下することが往々にしてある。この場合、発光波長の変化、特に長波長化を伴うのが一般的である。これは、固体状態では蛍光分子同士が会合し、励起状態からの輻射遷移、無輻射遷移の割合が変わったり、励起状態のエネルギーが変わったりするためである。

#### 【0033】

例えば、文献2に逆項間交差をおこす物質として記載されている、蛍光色素のナイルレッドやローダミン101なども、希薄溶液状態では高効率の蛍光発光を示すが、粉末状態や薄膜状態では蛍光量子収率が低下する。

#### 【0034】

この現象を避けるため、蛍光分子と相互作用をおこしにくい他の分子をマトリクスとし、その中に蛍光分子を分子分散する方法がある。文献2に記載の実施例においても、ホール輸送材料ポリ(N-ビニルカルバゾール)とPBDとの混合マトリクス中に、蛍光分子であるローダミン101、あるいはナイルレッドをごく微量(重量比約0.5wt%)分散して用いている。

#### 【0035】

このため、文献2の実施例においては、注入された電荷を直接逆項間交差を生じる分子上で再結合させることは難しく、一旦イリジウム錯体上で再結合させ、イリジウム錯体の励起3重項状態から蛍光分子の3重項励起状態にエネルギー移動させるという回りくどい方法をとっているため、イリジウム錯体をやはり必要とし、かつ実現された発光輝度も、印加電圧が高い割には高いものではなかった。

#### 【0036】

逆項間交差の効果が生かされ、実際の有機発光素子として高効率発光を行うためには、有機発光素子に注入された正孔と電子が再結合してできた励起状態が、効率よく、逆項間交差を生じる分子上で三重項励起状態から一重項励起状態に変換される必要がある。

#### 【0037】

そのためには、この逆項間交差を生じる分子が、励起した他の分子からの励起

状態エネルギー移動（例えばフェルスター遷移、あるいはデクスター遷移と呼ばれるメカニズムによるエネルギー移動）によって励起するのではなく、近接する分子からの電子、または正孔のキャリア移動により励起することが望ましい。以下、このような励起をキャリアの直接トラップによる励起と呼ぶ。

#### 【0038】

そのため、有機発光素子に膜構成もそれに適したものでなくてはならない。最も典型的には、発光層として本発明の逆項間交差を生じる分子を主成分として形成された層を設けることである。つまり、単一発光層材料、あるいは発光層ホスト材料として用いることである。発光層が、ほぼ全量逆項間交差を生じる分子で形成されているか、或いは重量比で50%以上含有していれば、単一発光材料あるいは発光層ホスト材料として用いていると言って良い。発光層ゲスト材料として用いる場合は、発光層に注入されるキャリアを本発明の逆項間交差材料が直接トラップできるよう、十分濃度を上げておかなければならない。どの程度の濃度で直接トラップを起こすようになるかはホストの材料、ゲストの材料によって異なるが、例えばIr錯体を発光層ゲスト材料として用いる場合、CBPをホストとし、その中にIr(ppy)<sub>3</sub>をゲストとして分散した従来の燐光発光素子において、Ir(ppy)<sub>3</sub>濃度7%で直接トラップが生じている（文献3：Adachi C., Kwong R., Forrest S. R., "Efficient electrophosphorescence using a doped ambipolar conductive molecular organic thin film", Organic Electronics, 2 (2001), pp 37-43) ことを考え合わせると、本発明の逆項間交差を生じる分子をゲストとして用いる場合も、その濃度は7%以上であることが望ましいと考えられる。

#### 【0039】

直接トラップが生じているかどうかは、上記文献3のような検討を経て結論つけることが望ましいが、簡便には、発光層に逆項間交差を生じる分子を含まないのみで他は同等の構成を持つ有機発光素子を作製し、同一駆動電圧で比較した場合の駆動電圧を比較してみればよい。発光層に逆項間交差を生じる分子を含む有



機発光素子の駆動電圧が、含まない有機発光素子の駆動電圧に比べて低ければ、逆項間交差を生じる分子がキャリア輸送に関与していることを推定でき、ひいては、逆項間交差を生じる分子で直接トラップが生じていることを推定できる。

#### 【0040】

しかしながら、従来逆項間交差を起こすとして知られていた材料の多くは、単一発光層材料、あるいは発光層マトリクス材料として用いられた場合、十分高い蛍光量子収率を持ち得ない。

#### 【0041】

また、たとえゲスト材料として用いられたとしても、高濃度で用いられた場合、十分高い蛍光量子収率を持ち得ない。

#### 【0042】

そこで、逆項間交差をおこし、かつ、固体状態においても蛍光量子収率の高い新規分子を設計する必要が生じる。

#### 【0043】

このために、いくつかの考察をおこなった。

#### 【0044】

##### 2) 逆項間交差最適条件

##### 2-1) T1-T2ギャップ

T2とT1の間のエネルギーギャップの大きさがどの程度あればこのような効果が生じるかは、その速度を決定する要因がエネルギーギャップ以外にも存在するため一概には言えない。しかし、いくつかの分子に関しては研究がなされている。例えばアントラセンとその誘導体の場合については詳しく研究されている（文献4：FUKUMURA H., KIKUCHI K., KOIKE K., KOKUBUN H., *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 42 (1988) 283-291）。この研究は、実験的に各分子の溶液状態におけるS1、T1、T2のレベルを測定したものである。この研究の結果を表1に示す。

#### 【0045】

【表 1】

	$\Phi_{TS}(\text{at } 298\text{K})$	$A_{TS}/k_{TT} \text{ or } K_{TS}/k_{TT}$	$\Delta E(S_1-T_2)$ [eV]	$\Delta E(T_2-T_1)$ [eV]	$A_{ST}[s^{-1}]$	$k_{TT}[s^{-1}]$
Anthracene	$2.6 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-4}$	0.0539	1.393	$3.4 \times 10^{-9}$	$4.7 \times 10^{-12}$
1,5-DCA	$2.6 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-3}$	0.074	1.302	$1.5 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-11}$
9-MA	$3.6 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	-0.094	1.401	$4.9 \times 10^{-9}$	$1.4 \times 10^{-12}$
9,10-DCA	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-2}$	-0.167	1.494	$7.2 \times 10^{-10}$	$4.8 \times 10^{-12}$
9,10-DBA	$1.9 \times 10^{-1}$	$2.3 \times 10^{-1}$	-0.172	1.485	$9.1 \times 10^{-11}$	$4.0 \times 10^{-12}$

## 【0046】

逆項間交差の起こりやすさは、逆項間交差をおこす3重項励起状態（この研究のアントラセン類の場合はT2）から1重項励起状態（この研究のアントラセン類の場合はS1）への遷移速度と、逆項間交差をおこす3重項励起状態（この研究のアントラセン類の場合はT2）からそれより下の3重項励起状態（この研究のアントラセン類の場合はT1）への遷移速度とのバランスでまゐる。

## 【0047】

今、T2からT1への遷移速度を $k_{tt}$ 、T2からS1への遷移速度を $k_{ts}$ とする。

## 【0048】

$k_{ts}/k_{tt}$ が大きいと逆項間交差をおこしやすく小さいと逆項間交差をおこしにくいと考えられる。

## 【0049】

文献4によると、アントラセンのT2-T1ギャップの大きさと、T2からT1への遷移速度 $k_{tt}$ 、T2からS1への遷移速度 $k_{ts}$ 、T2からS1への逆項間交差係数 $\Phi_{ts}$ はそれぞれ、 $11240\text{ cm}^{-1}$ （1.35 eV）、 $4.7 \times 10^{-12}\text{ sec}^{-1}$ 、 $3.4 \times 10^{-9}\text{ sec}^{-1}$ 、 $2.6 \times 10^{-5}$ 、である。

## 【0050】

この状態ではまだまだ $\Phi_{ts}$ は小さいが、アントラセンに臭素を置換した9,10-Dibromo Anthracene（9,10-DBA）では、T2-T1ギャップの大きさと、T2からT1への遷移速度 $k_{tt}$ 、T2からS1への遷移速度 $k_{ts}$ 、T2からS1への逆項間交差係数 $\Phi_{ts}$ はそれぞれ、1198

$0\text{ cm}^{-1}$  ( $1.49\text{ eV}$ )、 $4.0\text{ E}12\text{ sec}^{-1}$ 、 $9.1\text{ E}11\text{ sec}^{-1}$ 、 $1.9\times 10^{-1}$ 、である。 $T2-T1$ ギャップの大きさはさほど変わらないが、臭素の重原子効果で $T2-S1$ 間の項間交差が加速されるため、 $T2$ から $S1$ への遷移速度 $k_{ts}$ が大きくなり、その結果、十分大きな逆項間交差係数 $\Phi_{ts}$ が得られている。

#### 【0051】

##### 2-2) ISC速度

逆項間交差のメカニズムをうまく働かせるためには、 $T2$ から $T1$ への無輻射失活を遅くするという考え方のほかに、 $T2$ から $S1$ への逆項間交差を速くするという考え方がある。表1の例では、アントラセンと1,5-Dichloro Anthracene (1,5-DCA)は $S1>T2$ であるために $T2$ から $S1$ への逆項間交差が遅く、 $k_{ts}/k_{tt}$ が小さい。 $S1>T2$ であっても、炭素、水素だけからなる9-Methyl Anthracene (9-MA)は $T2$ から $S1$ への逆項間交差が遅く、 $k_{ts}/k_{tt}$ が小さい。 $S1<T2$ であり、かつ塩素、あるいは臭素のような、周期律表第3周期以上の原子番号の比較的重い原子を含む、9,10-Dichloro Anthracene (9,10-DCA)、と9,10-Dibromo Anthracene (9,10-DBA)では、 $T2$ から $S1$ への逆項間交差が速くなり、 $k_{ts}/k_{tt}$ が大きく、十分大きな逆項間交差係数 $\Phi_{ts}$ が得られている。この場合、従来の技術で述べたIrを含む燐光発光材料とは異なり、臭素程度の原子番号の元素でも十分な効果を上げている。

#### 【0052】

$T2$ から $S1$ への逆項間交差の速度を速くするためには、まず第一に $S1<T2$ とすることである。

#### 【0053】

$T2-T1$ ギャップが $1.3\text{ eV}$ よりかなり大きく $T2$ から $T1$ への速度が十分遅い場合や、 $T2-T1$ ギャップが $1.3\text{ eV}$ 程度、あるいはそれ以下であっても、 $T2$ から $T1$ への速度に寄与する他の要因の関係で $T2$ から $T1$ への速度が十分遅い場合は、 $S1<T2$ だけで逆項間交差の効果を実用上有意な程度に得

ることができる可能性もあるが、更に、周期律表第3周期以上の原子番号の11以上の比較的重い原子を含ませることによって改善を図ることができる。いわゆる重原子効果によって、スピン軌道相互作用が大きくなり、3重項励起状態と1重項励起状態の間の項間交差速度あるいは逆項間交差の速度が速くなるためである。上述の文献4の例が相当する。

#### 【0054】

逆項間交差の速度は、更に、T2励起状態とS1励起状態の電子軌道の状態を適切に設計することで改善を図ることができる。

#### 【0055】

逆項間交差の速さは、分子が比較的軽い原子だけからできているか、比較的重い原子を含んでいるかによっても異なってくるが、それ以外にも、T2励起状態とS1励起状態の電子軌道の状態によっても異なってくる。良く知られていることとして、1重項励起状態が $\pi\pi^*$ 励起（ $\pi$ 共役軌道から $\pi$ 共役軌道への励起）により構成されており、3重項状態が $n\pi^*$ 励起（孤立軌道から $\pi$ 共役軌道への励起）により構成されている、あるいはその逆の組み合わせで、3重項励起状態が $\pi\pi^*$ 励起により構成されており、1重項状態が $n\pi^*$ 励起により構成されている、このような場合にそれらの3重項励起状態と1重項励起状態の間の項間交差、逆項間交差は速い、という一般則がある（El-Sayed則）。

#### 【0056】

上述のアントラセンとその誘導体の場合、1重項励起状態、3重項励起状態とも、全て $\pi\pi^*$ 励起によるもので、塩素や臭素のような比較的重い原子が入らない9-Methyl Anthracene (9-MA) の場合は、 $k_{ts}$ は10の9乗 [ $s^{-1}$ ] のオーダーである。

#### 【0057】

しかし $\pi\pi^*$ 励起と $n\pi^*$ 励起との間の項間交差の例では、例えば（文献5：Turro N. J., "Modern Molecular Photochemistry", University Science Book (1991), pp186) によれば、3重項励起状態が $\pi\pi^*$ 励起により構成されており、1重項状態が $n\pi^*$ 励起により構成されているBenzophenoneでは

、塩素や臭素のような比較的重い原子が入らないにもかかわらず、S1からT2への項間交差速度  $k_{st}$  が  $10$  の  $11$  乗  $[s^{-1}]$  のオーダーである。

#### 【0058】

##### 2-3) 数値目安

このように、逆項間交差の速度  $k_{st}$  は分子の条件によって  $10$  の  $11$  乗  $[s^{-1}]$  のオーダーまで改善できる可能性があるが、これによって有機発光素子の発光量子効率を実用上有意な程度（逆項間交差係数  $\Phi_{ts}$  が  $10$  の  $-2$  乗オーダー以上）に改善するためには、T2からT1への内部変換の速度  $k_{tt}$  は  $10$  の  $13$  乗  $[s^{-1}]$  のオーダーより遅く、できれば  $10$  の  $11$  乗  $[s^{-1}]$  のオーダーより遅くあることが望ましい。

#### 【0059】

再び表1を参照すると、1, 5-DichloroAnthracene (1, 5-DCA) の  $k_{tt}$  がちょうど  $1.0 \times 10$  の  $11$  乗  $[s^{-1}]$  となっている。1, 5-DichloroAnthracene (1, 5-DCA) の T2-T1 ギャップは、文献4によると、 $25040 [cm^{-1}] - 14540 [s^{-1}] = 10500 [s^{-1}] = 1.30 eV$  である。

#### 【0060】

T2からT1への内部変換の速度は、他の因子の寄与による振れはあるものの、エネルギーギャップを一つの主要な因子としてこれに依存する。このことを考慮すると、T2-T1 ギャップを  $1.3 eV$  以上とすることが逆項間交差の効果によって有機発光素子の発光量子効率を実用上有意な程度改善する分子設計を考える際のひとつの目安となる。

#### 【0061】

##### 3) 蛍光量子収率

さて、有機発光素子の発光量子効率を実用上有意な程度、とくに従来の理論限界である内部量子効率  $25\%$  を超えて改善しようとした場合には、もうひとつ重要な要因がある。

#### 【0062】

すなわち、S1からS0への遷移において、無輻射遷移をなるべく抑制し、高

い効率で輻射遷移するようにすることである。実際、せっかく逆項間交差によって S1 の生成効率を 25 % 以上としても、S1 からの無輻射遷移が多ければ結果的に内部発光量子効率は 25 % 以下となってしまう。

【0063】

蛍光量子収率はどの程度の値が必要であろうか？内部発光量子効率 25 % を超えるという観点から考えてみる。

【0064】

まず、理想的な場合として、逆項間交差効率が 100 % であり、生成された励起状態が最終的に全て 1 重項励起状態になる場合を考えてみよう。

【0065】

この場合においても、蛍光量子収率は一定の値以上でなければ内部発光量子効率は 25 % を超えない。すぐわかるように、蛍光量子収率は 25 % 以上が必要である。

【0066】

もちろん、蛍光量子収率は高ければ高いほど望ましい。

【0067】

実際に、実現されている逆項間交差効率などから考えて、どの程度が目安として妥当であろうか。

【0068】

例えば文献 1 の例においては、9, 10-Dibromoanthracene が最も逆項間交差量子効率  $\Phi_{ts}$  が大きく、 $1.9 \times 10^{-1}$  である。1 重項励起状態と 3 重項励起状態の比率がもともと 1 : 3 であったとすると、逆項間交差後の 1 重項励起状態と 3 重項励起状態の比率は  $1 + \Phi_{ts} \cdot 3 : 3 - \Phi_{ts} \cdot 3$  である。全励起状態に対する 1 重項励起状態の比率は、

$(1 + \Phi_{ts} \cdot 3) / (1 + \Phi_{ts} \cdot 3 + 3 - \Phi_{ts} \cdot 3) = 0.3925$   
となる。

【0069】

内部量子効率 25 % 以上を求めるためには、1 重項励起状態からの輻射遷移確率、すなわち蛍光量子収率は、

$$0.25 / 0.3925 = 0.6369$$

つまり、63.69%以上、おおまかにいうと約60%以上必要であるということになる。

#### 【0070】

S1からS0への遷移において、考慮しなければならない無輻射遷移の経路は二つある。ひとつはS1からS0への内部変換である。もうひとつはS1から、S1より下の三重項励起状態（典型的にはT1、T2等。逆項間交差の条件、 $S1 < T2$ を満たしている分子の場合はT1）、への項間交差を経てT1からS0へ遷移する経路である。S1からS0への遷移における発光の量子効率、は、輻射遷移速度と上述の二つの経路による無輻射遷移速度との比に依存する。従って、S1からS0への遷移における発光の量子効率を上げるひとつの要因は輻射遷移の速度を上げることであり、そのためにはS1からS0への振動子強度を大きくすることである。もうひとつの要因は無輻射遷移速度を下げることであり、例えばS1-T1ギャップを大きくし、（例えば0.5 eV以上）S1-T1間の項間交差の速度を遅くすることが挙げられる。

#### 【0071】

通常、ある分子のS1からS0への、無輻射遷移に対する輻射遷移の割合を調べるときには、希薄溶液状態で光励起したときの蛍光量子収率を調べる。溶媒の種類によって蛍光量子収率が異なることもあるが、少なくともある種類の溶媒での希薄溶液に対して高い蛍光量子収率（例えば60%以上）が得られることが望ましい分子を簡便にスクリーニングするひとつの目安なる。

#### 【0072】

##### 4) 薄膜性

さらに、有機発光素子に応用しようとした場合、逆項間交差をおこす蛍光分子を含む層の薄膜安定性が必要である。基板上に形成された有機膜は、往々にして結晶化をおこし、微小な凹凸や、粒界を内包するように経時的に変化していくことがある。有機発光素子を構成しているある1つの層にこのような変化がおこると、注入された電子や正孔の電荷が、有機層内で再結合することなく一方的に抜けてしまうことによるリークや、あるいは電流による破壊などの不具合を起こし

やすくなる。従って、逆項間交差をおこす蛍光分子を含む層はアモルファス状態で安定であるという、薄膜安定性が求められる。とくにそれが逆項間交差をおこす蛍光分子を主成分とする単一発光層の場合、この蛍光分子の特質によって薄膜安定性が決まる。

#### 【0073】

5) OLEDデバイス中に存在する様式において

OLEDデバイスの発光層材料として蛍光分子が用いられた場合、OLEDデバイス中に存在する様式は一般に溶液状態ではなく、薄膜のような固体状態である。従って、この、実際にOLEDデバイスに応用された場合のOLEDデバイス中に存在する様式において、その分子の逆項間交差が生じることと蛍光量子収率が高いことが必要である。この分子が発光層として単一の層を形成してデバイス中に存在しているのなら、この分子だけでできた薄膜で逆項間交差が生じることと蛍光量子収率が高いことが必要である。この分子が、他の分子をマトリクスとする薄膜中にドーパントとして分子分散された形でデバイス中に存在しているのなら、薄膜のマトリクス中に分散されて存在している様式において逆項間交差が生じることと発光量子効率が高いことが必要である。

#### 【0074】

ある種の分子では、希薄溶液では蛍光量子収率が低いのに、固体状態では蛍光量子収率が高い場合が存在する。この原因として、溶液状態で分子の一部の部分の回転、振動が自由になり、それが無輻射遷移の速度を上げていることが考えられるが、それ以外に、溶媒との相互作用によりS1レベル、あるいはT2レベルが影響を受け、 $S1 < T2$ の条件が崩れてしまっていることも考えられる。たとえば、アントラセンはこのような挙動を示すことが知られている。アントラセンの場合、溶液状態での各励起状態エネルギーレベルは

S1          3.3 eV

T1          1.8 eV

T2          3.2 eV

で、T2がS1より低くなってしまい、 $S1 < T2$ の条件を満たしていないが、結晶状態では



S1        3.15 eV

T1        1.84 eV

T2        3.23 eV

となり、 $S1 < T2$  の条件を満たしている。

#### 【0075】

溶液状態では溶媒との相互作用により各励起状態のエネルギーレベルが影響を受け、固体状態では分子間相互作用によりやはり各励起状態のエネルギーレベルが影響を受ける。固体状態と一口に言っても、結晶状態、アモルファス状態、あるいは他の分子よりなるマトリックス中に分散された状態、等、種類があり、それぞれ分子間相互作用の受け方が異なる。

#### 【0076】

本発明の有機発光素子に用いられ、有機発光素子の発光を担う発光分子においては、実際に OLED デバイスに応用された場合の OLED デバイス中に存在する様式において、その分子の逆項間交差が生じることが必要である。

#### 【0077】

前述のとおり、蛍光性分子は、希薄溶液状態では高い発光量子効率で発光するにもかかわらず、溶液の濃度が上がったり、粉末、あるいは薄膜のような固体状態になったりしたときには発光量子効率が低下することが往々にしてあるこの現象は濃度消光と呼ばれ、これを防ぐためには、固体状態においても隣接分子の発光にかかわる軌道同士が干渉し合わないよう、蛍光性分子の分子構造の少なくとも一部に嵩高い置換基を設けて立体障害とすることが有効である。

#### 【0078】

本発明の有機発光素子に用いられ、有機発光素子の発光を担う発光分子においては、実際に OLED デバイスに応用された場合の OLED デバイス中に存在する様式において、その分子の蛍光量子収率が高いことが必要である。

#### 【0079】

##### 6) キャリアアクセプタ性

逆項間交差をおこす分子が直接キャリアをトラップするためには、分子自体に電子と正孔のどちらをも受け入れるアクセプタ性が必要である。

## 【0080】

この観点から、置換基は、特に嵩高い場合、まったく $\pi$ 共役系を有しない、単なるアルキル鎖や、アダマンタンのような単なる脂環式化合物よりは、フェニル基や複素環、縮合環などのアリアル基や、ビニル基などの二重結合部位をすくなくともその一部に有する構造が望ましい。

## 【0081】

## 7) 分子設計

以上述べたように、逆項間交差を積極的に用いて、かつ、電荷注入励起を行う固体発光素子である有機発光素子に適合する特性に配慮して、1重項発光でありながら内部量子効率25%、外部量子効率5%の限界を突破する有機発光素子を実現するためには、有機発光素子中に含まれるの発光分子において、その1重項最低励起状態より高いエネルギーレベルの3重項励起状態 $T_k$ から、1重項励起状態 $S_1$ への遷移を起こすために、 $k_{ts}/k_{tt}$ がなるべく大きいことが必要である。より一般的には、 $T_k$ から $T_{k-1}$ への発光遷移速度 $k_{ttr}$ も含めて、 $k_{ts}/(k_{tt}+k_{ttr})$ がなるべく大きいことが必要である。

## 【0082】

更に、実際に有機発光素子の発光を担う分子として、有機発光素子の発光効率の向上を実現するためには、発光が1重項励起状態 $S_1$ （多くの場合、 $S_1$ ）とそれより下位の1重項励起状態 $S_k$ （多くの場合、 $S_0$ ）とのあいだの発光遷移で生じるとき、この発光の蛍光量子収率が大きいことが必要である。かつ、その蛍光量子収率の大きさは、実際の有機発光素子に用いられる形態である固体状態において得られていることが必要である。

## 【0083】

さて、 $k_{ts}/(k_{tt}+k_{ttr})$ がなるべく大きいということは

- ①  $k_{ts}$ がなるべく大きい。
- ②  $k_{tt}$ （及び $k_{ttr}$ ）がなるべく小さい。

と略同義である。

## 【0084】

$k_{ts}$ に寄与する要因としては、スピン軌道相互作用に起因する要因と、核振

動に起因するフランクコンドン因子からくる要因とがあるが、わかりやすくは次のような条件が  $k_{ts}$  を大きくすることが知られている。

①  $S_1 < T_k$

② 比較的重い原子の重原子効果を用いる。

③ El-sayed 則を用いる。

#### 【0085】

また、 $k_{tt}$  (及び  $k_{ttr}$ ) に寄与する要因としては、いわゆる Born-Oppenheimer 近似からのずれに起因する要因と振動子強度に起因する要因と、そしてやはり、核振動に起因するフランクコンドン因子からくる要因とがあるが、わかりやすくは次のような条件が  $k_{tt}$  (及び  $k_{ttr}$ ) を小さくすることが知られている。

④  $T_k - T_{k-1}$  ギャップがなるべく大きい。

⑤  $T_k$  と  $T_{k-1}$  の間の振動子強度が小さい。

#### 【0086】

発光が 1 重項励起状態  $S_1$  (多くの場合、 $S_1$ ) とそれより下位の 1 重項励起状態  $S_k$  (多くの場合、 $S_0$ ) とのあいだの発光遷移で生じるとき、この発光の蛍光量子収率が大きいためには、

⑥  $S_1$  と  $S_k$  の間の振動子強度が大きい。

#### 【0087】

更に、実際の有機発光素子に用いられる形態である固体状態において蛍光量子収率が大きいためには、

⑦ 濃度消光が小さい。

#### 【0088】

以上のことが分子設計の目安となる。

#### 【0089】

##### 7-1) 計算シミュレーション

このような  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $S_1$  などの励起状態のエネルギーレベルや励起状態の電子軌道の様子などは、実測できるものもあるが非常な手間を要する。また、新規分子の設計を行う場合には、実測すべき分子自体が設計時点では存在しないの

で、実測以外の予測法が必要となる。

#### 【0090】

近年、急速な計算機技術の進歩の結果、分子軌道法をはじめとする計算機シミュレーションを用いた分子設計、特性予測、各種エネルギー状態解析などが実用に域に達している。

#### 【0091】

そこで、我々は現在広く用いられている分子軌道計算ソフトウェアである Gaussian 98 を用い、密度汎関数法により、基底状態最適化構造における基底状態と各励起状態の励起状態エネルギーレベルや励起軌道構成などを計算し、分子設計に用いた。基底状態構造最適化計算は、DFT、B3LYP ファンクショナル、基底系 3-21G\* で行った。励起状態計算は、TD、B2LYP ファンクショナル、基底系 3-21G\* で行った。この方法は、もちろん計算精度的に誤差を含み、かつ、基底状態最適化構造のみで論じているので理論上も厳密には正確ではないが、望ましい分子を設計する上で有効な指針を与えることを確認した。

#### 【0092】

7-2) 具体的分子設計の例としては、以下のようなことが考えられる。

#### 【0093】

濃度消光を防ぐためには、固体状態においても隣接分子の発光にかかわる軌道同士が干渉し合わないよう、蛍光性分子の分子構造の少なくとも一部に嵩高い置換基を設けて立体障害とすることが有効である。

#### 【0094】

隣接する分子と直接接触する立体障害として設ける置換基は、主として発光の機能ではなく立体障害の機能を持たせるという観点からは、発光性励起にかかわる軌道のポピュレーションはあまり多く持たないほうが望ましい。すなわち、主として発光の機能を担う部分と主として立体障害の機能を担う部分が分子構造上も区分されている構造が、分子設計上考えやすい。

#### 【0095】

このような観点から、3重項励起状態から1重項励起状態への遷移を積極的に

おこす逆項間交差性と、薄膜のような凝集状態においても高い蛍光量子収率を示す非濃度消光性を兼ね備えた分子を設計するために、 $\pi$ 共役系を有し発光を担う中心骨格の周辺部を、置換によって立体障害性の高い嵩高い置換基によって修飾した構造とする、という基本構想に基づき、いくつかの分子の設計を試みた。

#### 【0096】

##### 7-2-1) 分子全体構成

7-2-1-1) 分子の全体的構造は、発光を担う中心骨格を立体障害性の高い嵩高い置換基によって置換した構造とする（少なくとも分子構造の中にこのような部分を有すること。このような単位を有するオリゴマー、あるいはポリマーであってもよい。）。

#### 【0097】

7-2-1-2) 分子の発光は、この中心骨格に主たるポピュレーションを有する軌道間の励起を含む励起状態からの発光である（典型的には、分子全体のHOMOとLUMOがこの中心骨格に主たるポピュレーションを持ち、このHOMOからLUMOへの励起による1重項最低励起状態から基底状態への輻射遷移が分子の発光となる。）。

#### 【0098】

##### 7-2-2) 中心骨格

7-2-2-1) 可視域に発光を有するS1に対して、ほぼ同じ軌道間の励起でできているT1を大きく下げるためには、中心骨格は比較的コンパクトにまとまった $\pi$ 共役系であることが望ましい。

#### 【0099】

7-2-2-2) 分子全体のT1-T2ギャップを大きくするためには、少なくとも非置換の中心骨格の状態において、T1-T2ギャップが大きいことが望ましい（1.3 eV以上）。

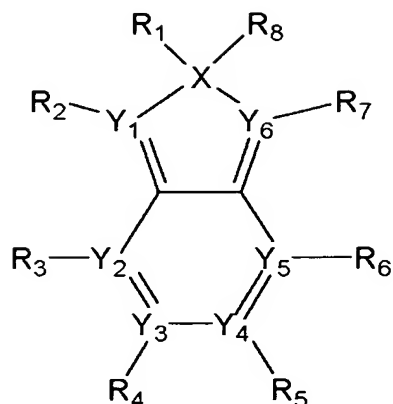
#### 【0100】

7-2-2-3) 大きなT1-T2ギャップを与える中心骨格の一例として、一般式[I]、又は一般式[II]の共鳴ジェン構造を含む中心骨格があげられる。

【0101】

【化2】

一般式 [I]



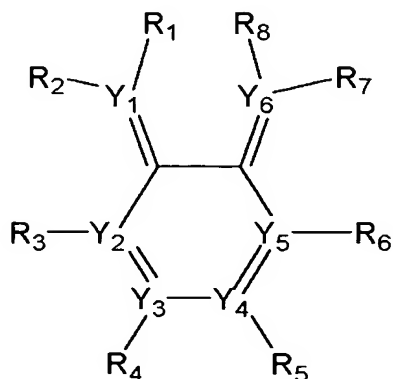
【0102】

(式中、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>は炭素原子、あるいは窒素原子、R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub>は、無原子、あるいは任意原子、あるいは任意の置換基を表わす。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、直接結合するY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>が窒素原子の場合には無原子、直接結合するY<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>、Y<sub>5</sub>、Y<sub>6</sub>が炭素原子の場合には、任意原子、あるいは任意の置換基を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>およびR<sub>8</sub>は、同じであっても異なってもよい。また、お互いに環を形成していても良い。Xは、周期律表第3族、第4族、第5族、第6族の原子を表す。)

【0103】

【化3】

一般式 [II]



## 【0104】

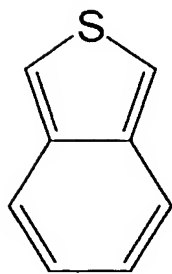
(式中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ は炭素原子、あるいは窒素原子、 $R_1$ 、 $R_8$ は任意原子、または任意の置換基を表す。 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は、直接結合する $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ が窒素原子の場合には無原子、直接結合する $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ が炭素原子の場合には、任意原子、あるいは任意の置換基を表わす。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、同じであっても異なってもよい。また、お互いに環を形成していても良い。)

## 【0105】

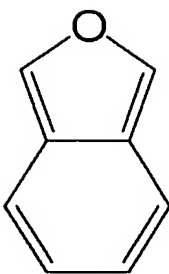
具体的には、例えばイソベンゾチオフエン (式1-1)、イソベンゾフラン (式1-2)、イソインドール (式1-3)、イソベンゾシロール (式1-4)、イソインデン (式1-5)、ナフタレン (式2-1)、2,3-ジヒドロナフタレン (式2-2) 等が相当するがこれらに限定されるわけではない。

## 【0106】

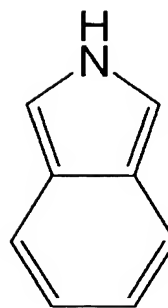
## 【化4】



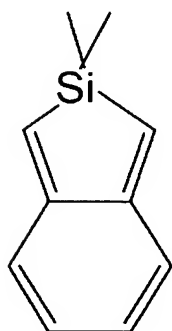
式 1-1



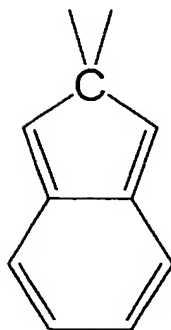
式 1-2



式 1-3



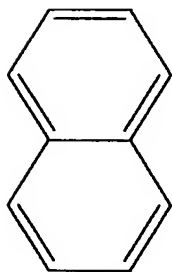
式 1-4



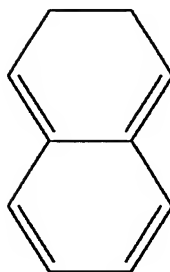
式 1-5

【0107】

## 【化5】



式 2-1



式 2-2

【0108】

このうち、p 電子が  $4n + 2$  個存在し、いわゆる芳香環を形成するイソベンゾチオフェン（式 1-1）、イソベンゾフラン（式 1-2）、ナフタレン（式 2-1）、イソインドール（式 1-3）、と、p 電子が  $4n + 2$  個ではなく、いわゆる芳香環を形成しないイソベンゾシロール（式 1-4）、イソインデン（式 1-



5)、2, 3-ジヒドロナフタレン(式2-2)とではやや様子が異なり、前者ではT1-T2ギャップもそこそこ大きく分子としての安定性も優れている。後者では、T1-T2ギャップはさらに大きい、分子としての安定性は劣るものが多い。

#### 【0109】

7-2-2-4) 中心骨格中に、あるいは中心骨格に直結して、周期律表第3周期以上の原子番号(原子番号11以上)を有する元素が存在していることが望ましい。

#### 【0110】

7-2-2-5) T2が $n\pi^*$ 励起となるよう置換基等を最適化できるならば、中心骨格中に周期律表第5族、及び第6族の元素、特に、N、O、P、Sが存在していることが望ましい場合がある。

#### 【0111】

立体障害のための置換を行った場合、中心骨格のみであればT1-T2ギャップが十分大きく、かつ $S1 < T2$ であったものが、置換を行ったためにT1-T2ギャップが狭小化したり、 $S1 \Rightarrow T2$ となったりする場合がある。

#### 【0112】

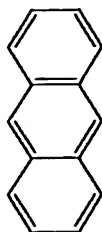
例として、アントラセンを中心骨格として持ついくつかの分子設計例について述べる。

#### 【0113】

以下に、アントラセン、アントラセンの10位、9位をアダマンタンで置換した置換体9, 10-ジアダマンチルアントラセン、アントラセンの10位、9位をジフェニルアミンで置換した置換体9, 10-ジフェニルアミノアントラセン、アントラセンの10位、9位をトリフェニルアミンで置換した置換体9, 10-ジ(4-ジフェニルアミノ)フェノールアントラセン、アントラセンの10位、9位をジメチルフルオレンで置換した置換体9, 10-ジ(9, 10-ジメチルフルオレン)アントラセン、それぞれの構造式とコンピュータシミュレーションで求めた1重項励起状態、3重項励起状態のエネルギーレベルを示す図である。

【0114】

【化6】



アントラセン

アントラセン

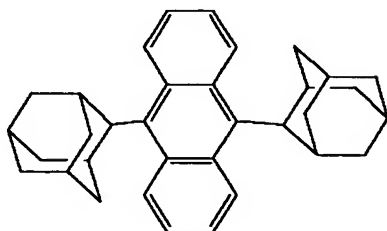
LUMO+2: 0.2481eV  
 LUMO+1: -0.2728eV  
 LUMO: -1.6571eV  
 HOMO: -5.3477eV  
 HOMO-1: -6.6063eV  
 HOMO-2: -7.0607eV

アントラセン

S1・HOMO → LUMO·····3.4200eV  
 T1・HOMO → LUMO·····1.8958eV  
 T2・HOMO-2 → LUMO、HOMO → LUMO+2···3.4267eV

【0115】

【化7】



9,10-ジアダマンチルアントラセン

9,10-ジアダマンチルアントラセン

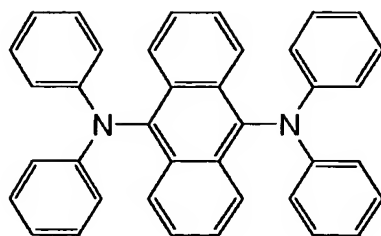
S1・HOMO → LUMO·····2.9653eV  
 T1・HOMO → LUMO·····1.3113eV  
 T2・HOMO-2 → LUMO、HOMO → LUMO+2···3.3338eV

9,10-ジアダマンチルアントラセン

LUMO+2: 0.4052eV  
 LUMO+1: -0.0251eV  
 LUMO: -1.6360eV  
 HOMO: -4.8248eV  
 HOMO-1: -6.3067eV  
 HOMO-2: -6.6632eV

【0116】

【化8】



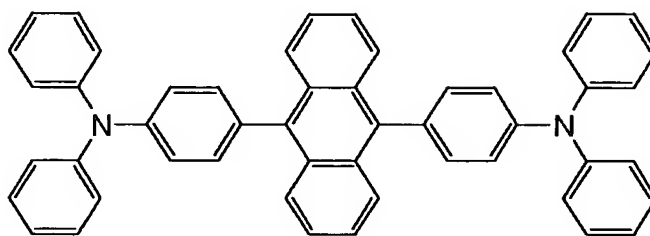
9,10-ジフェニルアミノアントラセン

9,10-ジフェニルアミノアントラセン  
 S1・HOMO → LUMO·····2.5002eV  
 T1・HOMO → LUMO·····1.6842eV  
 T2・HOMO-1 → LUMO·····2.6190eV

9,10-ジフェニルアミノアントラセン  
 LUMO: -1.9211eV  
 HOMO: -4.9777eV  
 HOMO-1: -5.2905eV  
 HOMO-2: -5.7112eV

【0117】

【化9】



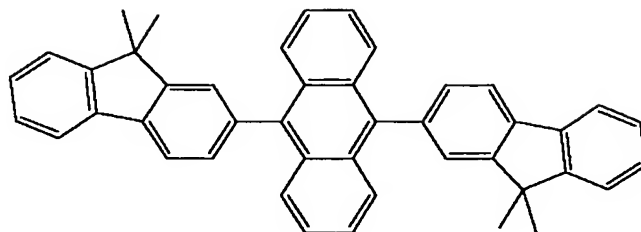
9,10-ジ(4-ジフェニルアミノ)フェノールアントラセン

9,10-ジ(4-ジフェニルアミノ)フェノールアントラセン  
 S1・HOMO → LUMO·····2.9693eV  
 T1・HOMO → LUMO、HOMO-2 → LUMO···1.8059eV  
 T2・HOMO-1 → LUMO·····2.9914eV

9,10-ジ(4-ジフェニルアミノ)フェノールアントラセン  
 LUMO: -1.5683eV  
 HOMO: -4.9446eV  
 HOMO-1: -5.0656eV  
 HOMO-2: -5.2380eV

【0118】

【化10】



## 9,10-ジ(9,10-ジメチルフルオレノン)アントラセン

9,10-ジ(9,10-ジメチルフルオレノン)アントラセン

S1・HOMO → LUMO·····3.3008eV

T1・HOMO → LUMO·····1.8361eV

T2・HOMO-2 → LUMO+2、HOMO-1 → LUMO+1・3.1586eV

9,10-ジ(9,10-ジメチルフルオレノン)アントラセン

LUMO+2:-0.8350eV

LUMO+1:-0.8470eV

LUMO:-1.5886eV

HOMO:-5.1912eV

HOMO-1:-5.9083eV

HOMO-2:-5.9162eV

【0119】

このように、同じ中心骨格を有していても、嵩高い置換基を導入した分子では、逆項間交差が起こりにくい条件となってしまう場合がある。

【0120】

この問題は逆項間交差を積極的に利用する分子設計に固有の問題であり、単に濃度消光を防ぐために立体障害を取り入れれば足りるというわけではないことを示している。

【0121】

先の事例について、それぞれのケースでS1、T1、T2の励起状態がどのような軌道間の励起によって構成されているかを見てみる。

【0122】

これらの例で、T1を構成している主たる励起はHOMO→LUMOの励起である。それに対してT2を構成している主たる励起はHOMO-1、又はHOMO-2からLUMOへの励起である。T1やT2のエネルギーレベルはその励起

状態を構成する軌道間のエネルギー差に大きく依存する。実際上記の例でも、T1-T2ギャップの大きいアントラセンと9,10-ジアダマンチルアントラセンとは、HOMOとHOMO-2のエネルギー差が大きい。T1-T2ギャップの小さい9,10-ジフェニルアミノアントラセンと9,10-ジ(4-ジフェニルアミノ)フェノールアントラセンとは、HOMOとHOMO-1のエネルギー差が小さい。

### 【0123】

7-3) 分子としてのT1-T2を大きくとるためには。

### 【0124】

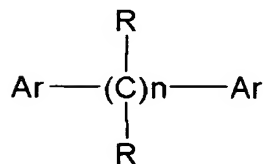
7-3-1) 中心骨格のT1-T2が1.3 eV以上あっても、分子としてのT1-T2が下がってきてしまうことはよくある。中心骨格に置換基がついた分子全体の励起状態は、もともとの中心骨格単体の励起状態、及び置換基単体の励起状態とどういう関係にあるか？この問いに対する答えは分子設計上、知りたいところであるが、具体的に一つ一つ計算する以外の一般的な規則として記述するのは難しい。

### 【0125】

比較的考えやすいのは中心骨格の $\pi$ 共役系と置換基の $\pi$ 共役系が下式のような形式にあり、 $\pi$ 共役系としてつながっていない場合、あるいは置換基に $\pi$ 共役系が存在しない場合、である。

### 【0126】

#### 【化11】



### 【0127】

この場合は中心骨格のHOMO、LUMO等の軌道と、置換基のHOMO、LUMO等の軌道とが、そのまま分子全体の軌道となることが多い。それぞれの軌道のエネルギー準位はお互いの影響を受けて多少上下するが、共鳴して新しい準位を形成するということは少ない。置換基が中心骨格に比べてより高いT1レベ

ルやより低い T2 レベルを有するものであると、全体としての T1-T2 ギャップも小さくなってしまう。

#### 【0128】

又、1つの目安として、T1、T2、S1の励起状態に関わる軌道のエネルギーレベルに注目する考え方がある。前述のアントラセンを中心骨格とする分子の場合、T1とS1はほぼHOMOからLUMOへの励起で構成されているが、T2はHOMO-1やHOMO-2からLUMOへの励起、あるいはHOMOからLUMO+1やLUMO+2への励起のように、HOMO、LUMO近傍のエネルギーレベルを持つ軌道間の励起により構成されている。そして、T2を構成する励起の軌道間のエネルギーレベル差が大きいほど、T2のエネルギーレベルは高くなる。一方、T1のエネルギーレベルは、T1を構成する励起、つまりHOMOからLUMOへの励起、の軌道間のエネルギーレベル差、つまりHOMOとLUMOの間のエネルギーレベル差、に依存する。このことから、HOMO-1やHOMO-2とHOMOとのエネルギーレベル差が大きい、LUMO+1やLUMO+2とLUMOの間のエネルギーレベル差が大きいアントラセンや9,10-ジアダマンチルアントラセンはT1-T2ギャップが大きく、これらの軌道間のエネルギーレベル差が小さい9,10-ジフェニルアミノアントラセンや9,10-ジ(4-ジフェニルアミノ)フェノールアントラセンはT1-T2ギャップが小さいということがわかる。

#### 【0129】

HOMOとHOMO-1、あるいはLUMOとLUMO+1の間のエネルギーギャップが大きければ、当然、HOMOとHOMO-2、HOMOとHOMO-3、の間のエネルギーギャップも大きい。LUMOとLUMO+1の間のエネルギーギャップが大きければ、当然、LUMOとLUMO+2、LUMOとLUMO+3の間のエネルギーギャップも大きい。

#### 【0130】

基本的には、HOMOとHOMO-1のエネルギー差が1.3 eV以上あるか、LUMOとLUMO+1のエネルギー差が1.3 eV以上あれば、1.3 eV以上のT1-T2エネルギーギャップを期待できることが多い。

## 【0131】

先ほどの例のうち、9, 10-ジ (9, 10-ジメチルフルオレノン) アントラセンにおいては、HOMOとHOMO-1のエネルギーレベル差もLUMOとLUMO+1の間のエネルギーレベル差も1.3 eVに足りないにも関わらず、1.3 eV以上のT1-T2ギャップが達成されている。これは、T2を構成する励起がHOMO-1からLUMO+1、あるいはHOMO-2からLUMO+2への励起であり、HOMOとHOMO-1のエネルギーレベル差とLUMOとLUMO+1の間のエネルギーレベル差とが、合されて、ともに寄与しているからである。

## 【0132】

このような場合は、HOMOとHOMO-1のエネルギーレベル差とLUMOとLUMO+1の間のエネルギーレベル差の和が1.3 eV以上あれば、1.3 eV以上のT1-T2ギャップを期待できることがある。

## 【0133】

このような、軌道のエネルギーレベルに注目する考え方は、軌道のエネルギーレベルが比較的分子構造と関連つけて考えやすいので、T1-T2を大きくとる分子を設計する際の有効な考え方となる。

## 【0134】

中心骨格の $\pi$ 共役系の軌道がポピュレーションを持つ原子に、直接置換基の $\pi$ 共役系がポピュレーションを有する原子が結合していると、中心骨格と置換基の共鳴による軌道が、もともとの中心骨格の軌道や置換基の軌道とはかなり異なるエネルギーレベルに、もともとの軌道に代わって新たに生じる。この新たに生じた軌道を励起軌道として含む励起状態が新たにできるため、それが新たなT1、あるいはT2、あるいはS1となる場合が多い。HOMO、あるいはHOMO-1等の、エネルギー的にHOMO近傍の軌道が新たにできると、T1、T2、S1が影響を受ける場合が多い。このとき分裂の仕方が中途半端だとHOMOとHOMO-1のギャップが小さくなり、T1-T2がさがってしまう。

## 【0135】

7-3-2) 分子としてのHOMOと、HOMOより下のある軌道HOMO-

$n$  が、非置換中心骨格の HOMO と置換基の軌道との共鳴によってから生じたと思われ、HOMO、HOMO- $n$  を含む励起によって分子としての T1、T2 が構成されている場合、T1-T2 ギャップを大きくとるためには HOMO と HOMO- $n$  のエネルギーギャップを大きくとることが望ましい。このような HOMO と HOMO- $n$  の分裂を大きくするためには、非置換中心骨格の HOMO と置換基の HOMO とが近接したエネルギーレベルにあり、かつ、中心骨格、置換基、共、置換されて結合する部位の原子に、結合前の状態において大きなポピュレーションがあることが望ましい。

【0136】

7-3-3) 置換基の HOMO が中心骨格の HOMO-1 より低く、置換基の LUMO が中心骨格の LUMO+1 より高い。

【0137】

7-3-4) 中心骨格の HOMO にポピュレーションがあり、HOMO-1 にポピュレーションがない原子に電子供与性基を置換する。

【0138】

7-3-5) 中心骨格の HOMO にポピュレーションがなく、HOMO-1 にポピュレーションがある原子に電子吸引性基を置換する。

【0139】

7-3-6) 中心骨格の LUMO にポピュレーションがあり、LUMO+1 にポピュレーションがない原子に電子吸引性基を置換する。

【0140】

7-3-7) 中心骨格の LUMO にポピュレーションがなく、LUMO+1 にポピュレーションがある原子に電子供与性基を置換する。

【0141】

このように、いくつかの解釈を行うことが可能であり、逆にそのような解釈を手がかりに望ましい中心骨格と置換基の組み合わせの設計を試みることが可能である。最終的には具体的に中心骨格と嵩高い置換基が組み合わせられた分子全体について計算シミュレーションあるいは実際の合成を行って確認する必要がある。

。



## 【0142】

7-4) 逆項間交差速度を上げるためには

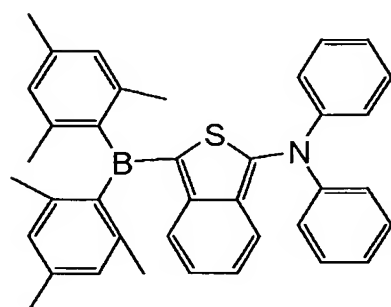
7-4-1) 比較的重い原子の重原子効果を取り入れる場合、周期律表第3周期、及び第4周期の元素がまず第一に挙げられる。特に第3周期の元素は比較的安定に分子に取り込みやすい。文献4あるいは表1からもわかるように、第3周期の塩素が存在すればk t sは二桁加速される。第4周期の臭素では、k t sは三桁加速されている。第5周期以降の元素や金属元素であっても、金属錯体のようなかたちで有機物の中に安定に取り入れられている例があるので有効であるが、分子の安定性やコストの面で不利がある場合がある。

## 【0143】

例として、周期律表第3周期に属する硫黄を重原子として導入した、イソベンゾチオフエンを中心骨格として有する分子の例を以下に示す。

## 【0144】

## 【化12】



式4

## 【0145】

更に、イソベンゾチオフエンを二量体化したB i s-イソベンゾチオフエン、さらに多量体化したオリゴイソベンゾチオフエンなどを中心骨格としても良い。

## 【0146】

硫黄は原子番号16で、文献4に記載のあった塩素（原子番号17）に非常に近い原子番号を有している。このため、塩素と同等の逆項間交差加速効果を期待することができる。また、イソベンゾチオフエンは安定な物質であり、合成も容易である。

## 【0147】

7-4-2) El-Sayed 則を取り入れる場合、孤立電子対を有する元素が分子中に存在する必要がある。

## 【0148】

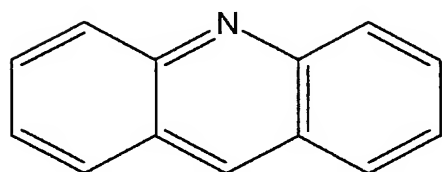
例として、アクリジンを中心骨格とする設計例について述べる。

## 【0149】

アクリジンの化学構造を示す。

## 【0150】

## 【化13】



## 【0151】

以下は各励起状態を構成している主たる励起を表す。

アクリジン

S1	3.4887 eV	HOMO → LUMO ( $\pi\pi^*$ )
T1	1.9825 eV	HOMO → LUMO ( $\pi\pi^*$ )
T2	3.0407 eV	HOMO-1 → LUMO ( $n\pi^*$ )
T3	3.4012 eV	HOMO-3 → LUMO ( $\pi\pi^*$ )

## 【0152】

この場合、HOMO、LUMO、LUMO-3、の各軌道は分子全体に広がる  $\pi$  軌道、または  $\pi^*$  軌道にある。HOMO-1 は、それらとは性格が異なり、主として10位のS1は分子全体に広がる  $\pi$  軌道にある  $\pi$  電子が、同じく分子全体に広がる  $\pi^*$  軌道へ励起した  $\pi\pi^*$  励起であるが、T2は10位の窒素に局在する孤立軌道にある孤立電子対が分子全体に広がる  $\pi^*$  軌道に励起した  $n\pi^*$  励起である。

## 【0153】

しかしながら、残念なことにT2のエネルギーレベルがS1より低く、このままでは逆項間交差をおこさない。

## 【0154】

そこで、適切な置換基を適切な部位に置換することによって、軌道のエネルギーレベルを変え、T2のエネルギーレベルをS1より上に持ってくることはできないか考える。

## 【0155】

図4はこのような試みの一例を示す。

## 【0156】

アクリジンの9位にアミノ基を置換した9-アミノアクリジンにおいては、電子供与基であるアミノ基の影響で、9位に直結する炭素原子上にポピュレーションを持つHOMO、LUMO、HOMO-3の各軌道のエネルギーレベルが持ち上がる。主として10位の窒素に局在する孤立軌道よりなり9位に直結する炭素原子上にあまりポピュレーションを持たないHOMO-1軌道は、アミノ基の影響をさほど受けず、そのエネルギーレベルは変化しない。このことによって、HOMOからLUMO、あるいはHOMO-3からLUMOへの励起でできているS1、T1、T3はあまり変化させずに、HOMO-1からLUMOへの励起であるT2のエネルギーレベルを持ち上げることができた。

9-アミノアクリジン

S1	3.3281 eV	HOMO→LUMO ( $\pi\pi^*$ )
T1	1.9473 eV	HOMO→LUMO ( $\pi\pi^*$ )
T2	3.3945 eV	HOMO-1→LUMO ( $n\pi^*$ )
T3	3.4420 eV	HOMO-3→LUMO ( $\pi\pi^*$ )

## 【0157】

さらに、立体障害を既述の点に配慮しながら設ければよい。

## 【0158】

このような分子設計が可能となるためには、まず第一に、分子中に孤立電子対を有しうる元素が含まれていなければならない。そのような元素としては、周期律表第5族、及び第6族の元素が適している。特に、N、O、P、Sなどが挙げられる。特にNは、その孤立電子対のエネルギーレベルが比較的高いので、そこからLUMOやLUMO+1などへの励起による3重項励起状態のエネルギーレ

ベルはS 1のエネルギーレベルに近い場合が多く、望ましい。

#### 【0159】

また、カルボニル基と $\pi$ 結合が共役した芳香族カルボニル分子、等も、項間交差が起こりやすいことが知られている。

#### 【0160】

孤立電子対を有する元素であるかどうかは、元素自体の性質と、分子中にどのような結合で存在しているかによる。

#### 【0161】

例えばNが分子中に存在していても、トリフェニルアミンなどのように、Nの3つのs p 2軌道が全て他の基や元素（トリフェニルアミンの場合は3つのフェニル基）との結合に用いられ、p軌道に残る2つの外殻電子が入り、このp軌道の電子が結合しているフェニル基のp軌道と共役して $\pi$ 電子となっている場合、孤立電子対に相当するものがない。

#### 【0162】

一方、アクリジンのように複素環の中にNが存在している場合は、Nの3つのs p 2軌道のうち2つが隣接炭素との $\sigma$ 結合に、p軌道が $\pi$ 結合に用いられ、残る1つのs p 2軌道に残る2つの外殻電子が孤立電子対として入る。この場合は孤立電子対が存在する。

#### 【0163】

このように、分子中に孤立電子対を有しうる元素が含まれていなければならない。

#### 【0164】

また、適切な結合状態で分子中に存在していなければならない。

#### 【0165】

##### 7-5) 振動子強度

7-5-1) “7-2-1) 分子全体構成”の部分でも述べたように、発光を担う1重項最低励起状態を構成する励起が、中心骨格上に主たるポピュレーションを有するHOMOから、中心骨格上に主たるポピュレーションを有するLUMOへの励起でできているとすると、振動子強度はまず中心骨格自身の振動子強度

に依存する。中心骨格のHOMOとLUMOが同一の対称性を有するときは一般的に振動子強度は著しく小さくなる。このような中心骨格は避けるか、置換基の工夫により、ある程度HOMO、又はLUMOが置換基上にもポピュレーションを持つようにし、あわせて置換基の影響によって中心骨格上のHOMOとLUMOの対称性が崩れるようにすることが望ましい。

#### 【0166】

##### 7-6) キャリアアクセプタ性

OLEDデバイス中に用いて逆項間交差の効果を生かして従来の限界を突破するためには、逆項間交差を起こす分子が直接キャリアをトラップして励起状態に移行し、そこから緩和や逆項間交差を経て発光する、メカニズムが必要である。

#### 【0167】

分子が直接キャリアをトラップするためには、分子自体に電子と正孔のどちらをも受け入れるアクセプタ性が必要である。

#### 【0168】

この観点から、置換基は、特に嵩高い場合、まったく $\pi$ 共役系を有しない、単なるアルキル鎖や、アダマンタンのような単なる脂環式化合物よりは、フェニル基や複素環、縮合環などのアリール基や、ビニル基などの二重結合部位をすくなくともその一部に有する構造が望ましい。

#### 【0169】

##### 7-7) 外部量子効率

外部量子効率は、積分球を用いて有機発光素子からの全放射束を測定し、発光スペクトルから算出した係数によって光子数に換算し、注入電流から算出した注入電荷数で除して求める方法もあるが、積分球を用いず、輝度計を用いて得られた値から算出する方法もある。(文献6: Tsutsui T., Yamamoto K., "Evaluation of True Power Luminous Efficiency from Experimental Luminance Values", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38 (1999), Part 1, No. 5A, 15 May 1999, pp 2799-2803)。さらに簡便に、有機発光素子の発光部の発光を完全

拡散放射と仮定し、輝度計で測定した正面輝度  $B$  と、発光部面積  $S$ 、発光スペクトルから算出した光束と光子数との換算係数  $C$  と、注入電流  $I$  と、電子の素電荷  $e$  とから、外部量子効率  $\eta = (B \cdot \pi \cdot S \cdot C) / (I / e)$  として見積もる方法もある。

# 【0170】

## 7-8) 材料純度

本発明の実施例においては、通常のカラム精製の後に、昇華精製を繰り返し行うことが有効であった。実際、基本的には逆項間交差を起こし得る材料であっても、精製が不十分で純度が低い場合には、その材料を発光層に用いてデバイスを作製しても、外部量子効率 5% を超える高効率を得ることはできなかった。

# 【0171】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

# 【0172】

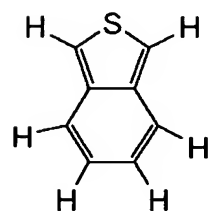
以下に本発明の第一の実施例について述べる。

# 【0173】

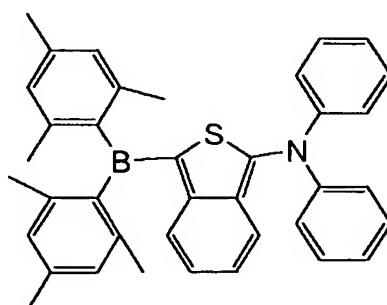
中心骨格として式 3 のイソベンゾチオフエン構造をもつ、式 4 の化合物をコンピュータシミュレーションにより設計した。シミュレーションに用いたソフトウェア、及び条件は既述のとおりである。

# 【0174】

## 【化 1 4】



式 3



式 4

# 【0175】

各励起状態のエネルギーレベルは以下のとおり予想された。

S 1        2. 6 4 9 2 e V

T 1        1. 6 1 2 9 e V

T 2        2. 9 5 6 1 e V

S 1 振動子強度        0. 4 3 1 8

【0176】

T 1-T 2 ギャップは 1. 3 4 3 2 e V と大きく、1. 3 e V を超えている。  
T 2 > S 1 であり、T 2 は S 1 より 0. 3 0 6 9 e V 高い。S 1 振動子強度は十分な大きさを持っている。

【0177】

置換基はそれぞれボロンや窒素に三叉状に結合したメシチル基、フェニル基を有し、それらメシチル基、フェニル基がさらにお互いにねじれることによって嵩高い構造を実現している。

HOMO レベルは -4. 9 4 8 9 e V

LUMO レベルは -1. 9 4 3 1 e V

であり、適切な電子輸送材料による電子輸送層、適切な正孔輸送材料による正孔輸送層と組み合わせることにより、良好な電荷注入性を期待できる。

以上の見解を得た。

【0178】

[合成法]

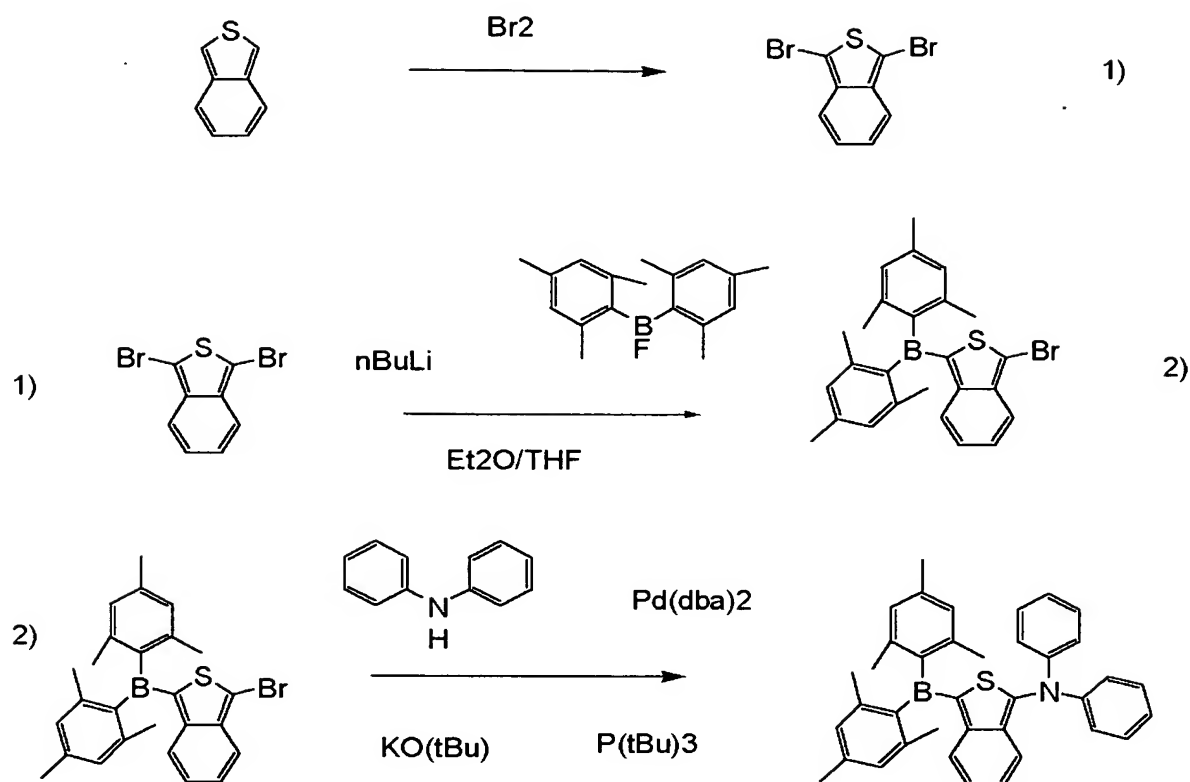
中心骨格である式 3 の化合物は、例えば文献 7 (C a v a M. P. , P o l l a c k N. M. , M a m e r O. A. , M i t c h e l l M. J. , “ A s i m p l e s y n t h e t i c r o u t e t o b e n z o [ c ] t h i o p h e n e a n d t h e n a p h t h o [ c ] t h i o p h e n e s ” , J. O r g. C h e m. , 3 6 ( 1 9 7 1 ) , 2 5 , p p 3 9 3 2 - 3 9 3 7 ) 記載の方法にて得られる。

【0179】

式 4 で表される化合物は、以下に示す合成経路を経て合成することができる。

【0180】

## 【化15】



【0181】

## 【評価】

得られた化合物 (式4) の  $1 \times 10^{-6}$  [mol/l] 濃度のトルエン溶液は 400 nm ~ 500 nm に吸収を持ち、500 nm ~ 600 nm に蛍光発光を有すると予想される。

【0182】

真空蒸着法で作成する薄膜は、均質な膜性を示し、室温状態で結晶化等の著しい不均一性は観察されないと予想される。

【0183】

吸収スペクトルは 400 nm ~ 500 nm に吸収を持ち、光励起による発光スペクトルは 500 nm ~ 600 nm に蛍光発光を持つと予想される。

【0184】

薄膜状態での蛍光量子収率は 60 % 以上が予想される。

【0185】

エタノール溶液を液体窒素温度 77 K まで冷却し、赤外線フラッシュランプと



波長 950 nm の赤外光で励起すれば、T2 から S1 への逆項間交差に由来する、蛍光発光と同一波長の発光が観測されると予想される。

【0186】

さらに、真空蒸着法で作成する薄膜についても同様な、逆項間交差に由来する発光が観測されると予想される。

【0187】

[有機発光素子]

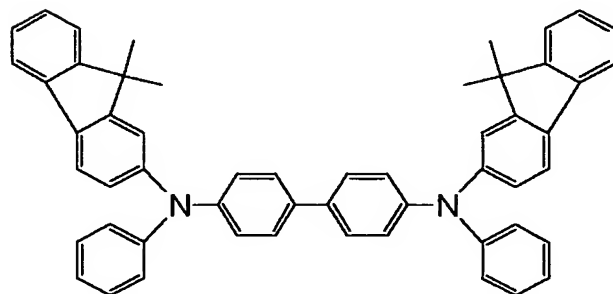
ガラス基板上に酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて 120 nm の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いる。これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、IPA で煮沸洗浄、乾燥を行う。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用する。

【0188】

まず、式 5 の材料を 0.3 wt % のクロロフォルム溶液とする。

【0189】

【化 16】



式 5

【0190】

ITO 付きガラス基板上にクロロフォルム溶液を滴下し、500 rpm で 10 sec、引き続き 1000 rpm で 40 sec の条件でスピコートを行う。これが素子の正孔注入層兼正孔輸送層となる。

【0191】

スピコートされたガラス基板上に、真空蒸着法で順次、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極、を形成する。

【0192】

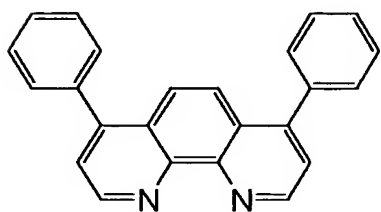
真空度  $5 \times 10^{-4}$  Pa のバックグランド圧力下で、式 4 の逆項間交差発光材料を 200 Å 積層し、発光層を形成する。この発光層は、式 4 の逆項間交差発光材料のみよりなる単一発光層である。

【0193】

次に式 6 で示される電子輸送材料を 400 Å 積層する。

【0194】

【化 17】



式 6

【0195】

さらにその上に、LiF を電子注入層として 5 Å 積層する。さらにその上に、アルミニウムを陰極として 1000 Å 積層する。

【0196】

このようにして、図 5 に示す構造の素子を作成する。

【0197】

この様にして得られる素子に、ITO 電極を正極、Al 電極を負極にして、4 V の直流電圧を印加すると  $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  程度の電流密度で電流が流れ、初期輝度  $1000 \text{ cd} / \text{m}^2$  以上の緑色発光が観測されると予想される。これは外部量子効率に換算すると 6 % 以上に相当する。

【0198】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、少なくとも陽極と、有機層と、陰極とを備えた有機発光素子において、該有機層の少なくとも一部である、電荷注入による発光を担う発光層中に存在する発光分子が、その 1 重項最低励起状態より高いエネルギーレベルの 3 重項励起状態から、1 重項励起状態への遷移を起こし、かつ発光層中に存在すると同等の様式において 60 % 以上の蛍光量子収率で蛍光発

光し、かつ、該発光層が、該発光分子を重量比で 5 0 % 以上含有する該発光分子を主成分とする発光層か、あるいは該発光分子を重量比で 7 % 以上含有する該発光分子を高濃度ドープした発光層か、あるいは該発光分子が電子、及び正孔を直接トラップして励起される発光層である事を特徴とする有機発光素子とすることにより、1 重項発光でありながら内部量子効率 2 5 %、外部量子効率 5 % の限界を突破する有機発光素子を得る事が可能となったものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の有機発光素子に用いられる発光分子の励起状態のエネルギーダイアグラムである。

【図 2】

K a s h a 則のあてはまる通常の発光分子の励起状態のエネルギーダイアグラムである。

【図 3】

K a s h a 則のあてはまる通常の発光分子の励起状態のエネルギーダイアグラムである。

【図 4】

アクリジンに適切な置換基を設けて T 2 のエネルギーレベルを S 1 より上に持ってくる試みの一例を示す。

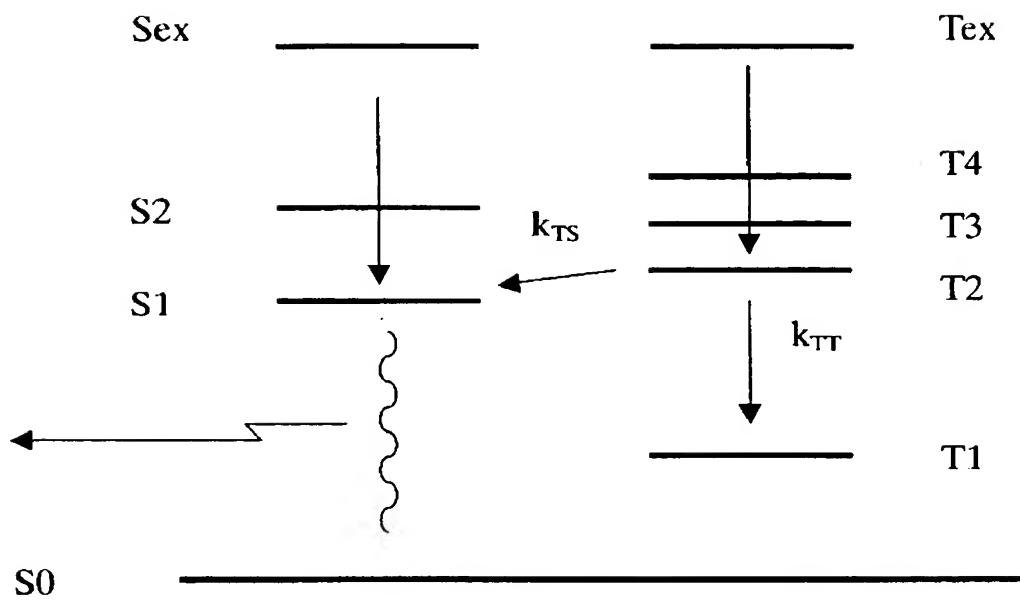
【図 5】

本発明の第一の実施例の有機発光素子の構成を示す図である。

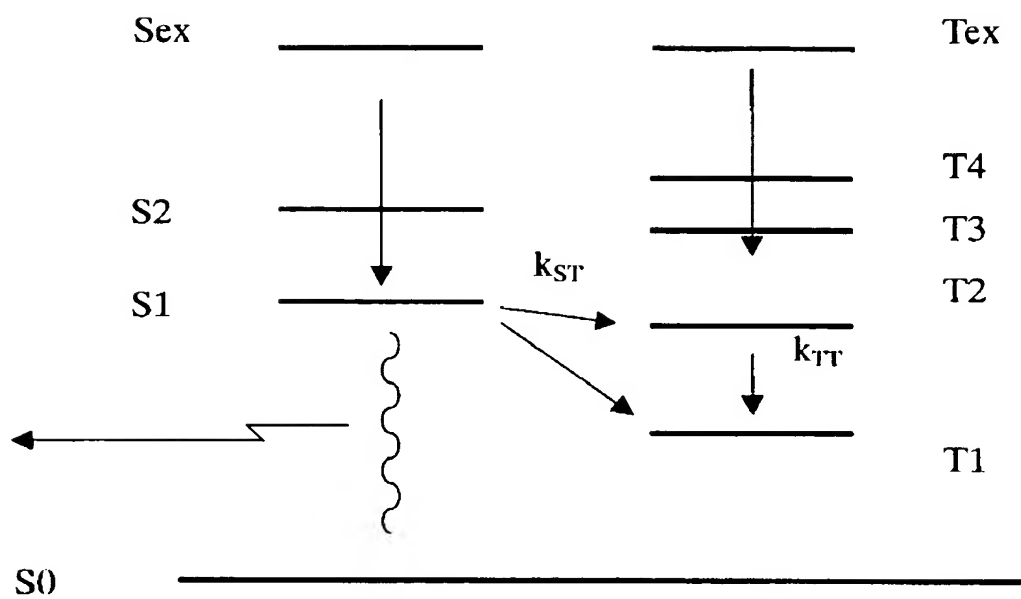
【書類名】

図面

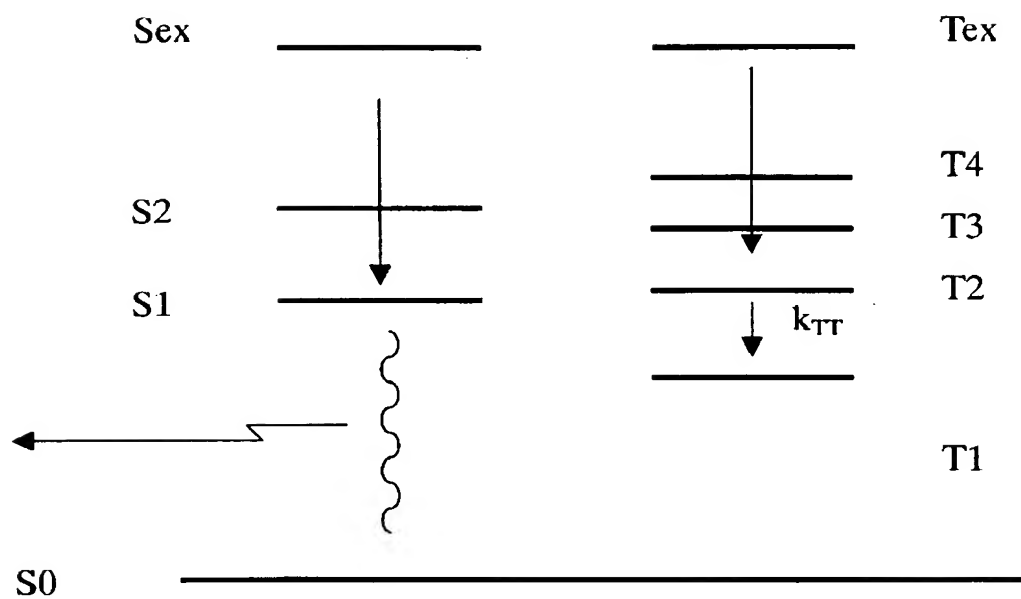
【図 1】



【図 2】



【図 3】

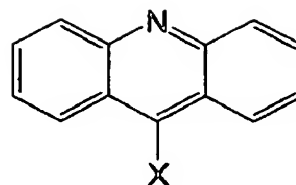
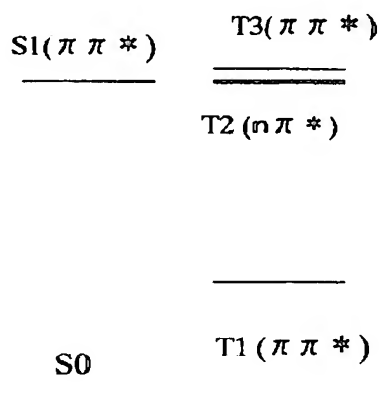


【図 4】

n $\pi^*$ のエネルギー調整-X = -NH<sub>2</sub>

(9-アミノアクリジン)

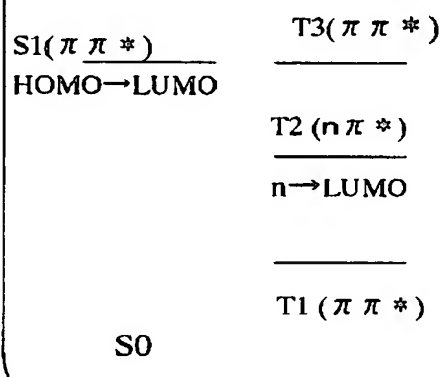
## 励起状態エネルギーレベル



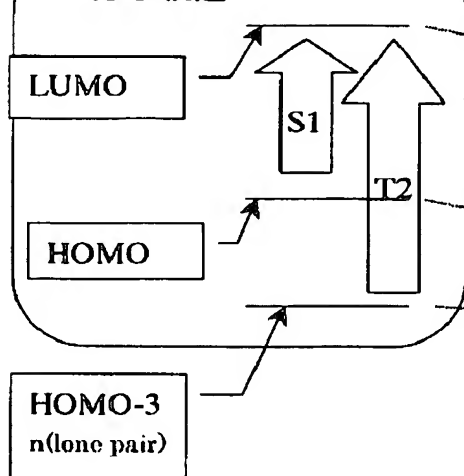
-X = -H

(アクリジン)

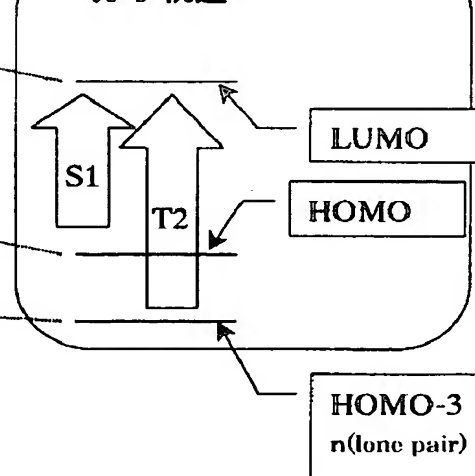
## 励起状態エネルギーレベル



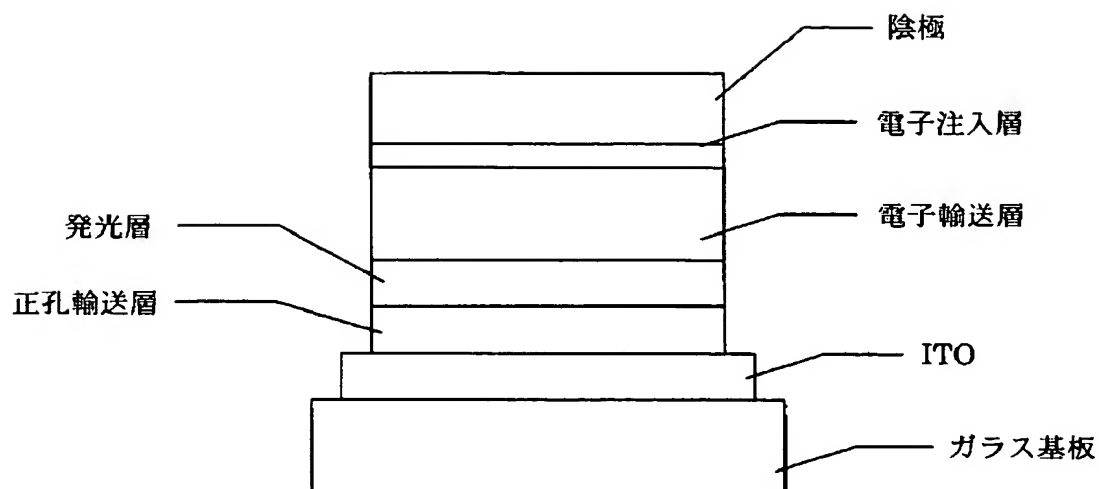
## 分子軌道



## 分子軌道



【図 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1 重項発光でありながら内部量子効率 2 5 %、外部量子効率 5 % の限界を突破する有機発光素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極と、有機層と、陰極とを備えた有機発光素子において、該有機層の少なくとも一部である、電荷注入による発光を担う発光層中に存在する発光分子が、その 1 重項最低励起状態より高いエネルギーレベルの 3 重項励起状態から、1 重項励起状態への遷移を起こし、かつ発光層中に存在すると同等の様式において 6 0 % 以上の蛍光量子収率で蛍光発光し、かつ、該発光層が、該発光分子を重量比で 5 0 % 以上含有する該発光分子を主成分とする発光層か、あるいは該発光分子を重量比で 7 % 以上含有する該発光分子を高濃度ドープした発光層か、あるいは該発光分子が電子、及び正孔を直接トラップして励起される発光層である有機発光素子。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 6 3 2 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名 キヤノン株式会社